

## Method of manufacturing an electrochemical device

Patent Number:  US4798693

Publication date: 1989-01-17

Inventor(s): MASE SYUNZO (JP); SOEJIMA SHIGEO (JP)

Applicant(s):: NGK INSULATORS LTD (JP)

Requested Patent:  JP60228955

Application Number: US19870081631 19870803

Priority Number(s): JP19840084677 19840426

IPC Classification:

EC Classification: G01N27/56B2, G01N27/56B8

Equivalents: DE3581765D,  EP0162603, B1, JP2502961B2

### Abstract

A method of manufacturing an electrochemical device having an electrochemical cell including a planar solid electrolyte body and at least two electrodes disposed in contact with the solid electrolyte body. The method comprising: forming a first unfired ceramic layer on one side of an unfired structure of the electrochemical cell, the first unfired ceramic layer being given a porous structure by firing thereof; forming a second unfired ceramic layer on the other side of the unfired structure of the electrochemical cell, the second unfired ceramic layer having substantially the same property of firing shrinkage as the first unfired ceramic layer; and co-firing the unfired structure of the electrochemical cell, the first and second unfired ceramic layers. The two unfired ceramic layers may be formed on opposite sides of an unfired structure of an electrochemical cell assembly which includes plural cells, for example, an oxygen pumping cell and an oxygen sensing cell. In this case, another unfired ceramic layer may be formed between the unfired structures of the two cells. The electrochemical device manufactured by the method does not have a unfavorable warpage that would arise due to difference in firing shrinkage between the layers.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK**

日本国特許庁(JP)

④特許出願公開

## ④公開特許公報(A)

昭60-228955

④Int.Cl.

G 01 N 27/58  
27/46

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和60年(1985)11月14日

B-7363-2G  
A-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

④発明の名称 電気化学的装置及びその製造方法

④特 願 昭59-84677

④出 願 昭59(1984)4月26日

④発明者 間瀬俊三  
 ④発明者 副島繁雄  
 ④出願人 日本碍子株式会社  
 ④代理人 弁理士 中島三千雄  
 外2名

愛知県海部郡飛島村大字飛島新田字元起之郷435番地  
 名古屋市名東区高岡町南子石地アミ25-70  
 名古屋市瑞穂区飯田町2番66号

## 明細書

## 1. 発明の名称

電気化学的装置及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- ① 未焼成板状固体電解質体と該未焼成板状固体電解質体に接して設けられた少なくとも二つの未焼成電極とを含む未焼成の電気化学的セルの一方の表面側に未焼成多孔質セラミックス層を形成する一方、該未焼成電気化学的セルの他方の表面側に該未焼成多孔質セラミックス層と同様な焼成収縮特性を有する未焼成セラミックス層を設けて、一体焼成せしめることを特徴とする電気化学的装置の製造方法。
- ② 前記未焼成多孔質セラミックス層に密着して、その上に、ヒーター層を設けて、前記一体焼成が行なわれる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- ③ 前記未焼成セラミックス層が、前記未焼成多孔質セラミックス層と同様に、焼成によって多孔質層となるものである特許請求の範囲第1項

又は第2項記載の製造方法。

④ 前記未焼成多孔質セラミックス層または、該未焼成多孔質セラミックス層および前記未焼成セラミックス層が、5%~30%の気孔率の多孔質層を与えるものである特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の製造方法。

④ 板状の固体電解質体とは固体電解質体に接して設けられた少なくとも二つの電極とを含む電気化学的セルの両側に、それぞれ多孔質セラミックス層を配置すると共に、該多孔質セラミックス層の少なくとも一方の側を電気絶縁性とし、このものに密着してその上に、前記固体電解質体を加熱するためのヒーター層を形成せしめ、且つ該ヒーター層の最外層として、緻密なセラミックス層を配置せしめたことを特徴とする電気化学的装置。

④ 前記ヒーター層を構成するヒーター部材が、最外層の緻密なセラミックス層と前記多孔質セラミックス層との間でそれらに接して設けられている特許請求の範囲第5項記載の電気化学的

## 装置。

- ④ 前記ヒーター層を構成するヒーター部材が、多孔質セラミックス層若しくは緻密なセラミックス層中に設けられている特許請求の範囲第5項記載の電気化学的装置。
- ⑤ 前記多孔質セラミックス層が、前記電極の少なくとも一つを被覆している特許請求の範囲第5項乃至第7項の何れかに記載の電気化学的装置。
- ⑥ 前記多孔質セラミックス層が、アルミナ又はスピネルを主成分とするセラミックス層である特許請求の範囲第5項乃至第8項の何れかに記載の電気化学的装置。
- ⑦ 前記固体電解質体が、ジルコニアを主成分とするセラミックス材料にて構成されている特許請求の範囲第5項乃至第9項の何れかに記載の電気化学的装置。
- ⑧ 前記緻密なセラミックス層が、ジルコニアを主成分とするセラミックス材料にて構成されている特許請求の範囲第10項記載の電気化学的

## 装置。

## 3. 発明の詳細な説明。

本発明は、電気化学的装置並びにその製造方法に係り、特に板状の固体電解質を用いた複層形の電気化学的セルにて構成される装置を製造する方法に関するものであり、またそのような方法によつて製造される電気化学的装置に関するものである。

従来から、固体電解質を用いた電気化学的装置、例えば自動車用内燃機関の排気エス中の酸素濃度を検出する酸素センサとして、ジルコニア避器等の酸素イオン伝導性の固体電解質からなる有底円筒部材の内外両面に白金等の電極を設けた、酸素濃淡電池の原理を利用して酸素濃度を求めるセンサ、またそのようなセンサにおいて、排ガスの温度が比較的低い場合でも作動させるためにヒーターを内蔵した加熱センサ、更には空燃比が空気過剰の状態とされ、多量の酸素を含む状態で排出される排ガス中の酸素を検出する、所謂リーンバーンセンサ等が知られている。また、かかる酸素セ

ンサと同様な濃淡電池の原理を利用した、水素、窒素、炭酸ガス等の検出器やポンプ等の電気化学的装置も知られている。

そして、そのような電気化学的装置において用いられる固体電解質としては、これまで有底円筒形状を有するものが一般的であったが、その生産性やコスト等の点から、また固体電解質内への複雑な構造の組込み易さ等の点から、近年、かかる固体電解質を板状とし、そして所定の電極を該固体電解質の面に接して設け、電気化学的セルを構成した複層構造のものが考えられている。

ところで、このような複層構造の電気化学的装置にあっては、例えば、それを構成する電気化学的セルに設けられた、排気ガス等の被測定ガスに晒される測定電極側に、電極保護層として電気絶縁性の多孔質セラミックス層が設けられたり、該電気化学的セル（検出部）を加熱するためのヒーター層を絶縁するために、該ヒーター層と該電気化学的セルとの間に絶縁層を設けたりする場合があるが、そのような電気化学的セルの一方の例に

のみ多孔質セラミックス層若しくは絶縁層が配置された、全体として板状を呈する装置にあっては、多孔質セラミックス層若しくは絶縁層と固体電解質層との焼成収縮特性が異なるために、例えば、かかる多孔質セラミックス層若しくは絶縁層側に凸となるようなソリ（反り）が発生する問題があった。

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであつて、その目的とするところは、電気化学的装置の製造に際して、そのソリの発生を有効に防止せしめ得る手法を提供することにあり、また他の目的とするところは、検出部の加熱を行なうヒーター層の劣化を防止して、その耐久性を高めた、またヒーター層からの電波の漏れを防止した、ソリのない、信頼性の高い複層乃至は一体化構造の板状の電気化学的装置を提供することにある。

そして、かかる目的を達成するために、本発明にあっては、未焼成板状固体電解質体と該未焼成板状固体電解質体に接して設けられた少なくとも

二つの未焼成電極とを含む未焼成の電気化学的セルの一方の表面側に未焼成多孔質セラミックス層を形成する一方、該未焼成電気化学的セルの他の表面側に該未焼成多孔質セラミックス層と同様な集成吸縮性を有する未焼成セラミックス層を設けて、一体構成せしめることにより、目的とする電気化学的装置を製造するようにしたのである。

従って、このような本発明手法によれば、板状の固体電解質体は、その両側を、集成吸縮特性が実質的に等しい所定の二つのセラミックス層にて挟まれた状態で構成されることとなるのであり、このため該固体電解質体とそれらセラミックス層との間に集成吸縮特性差が存在していても、該固体電解質体の両側に生じるソリ作用は互いに逆方向となるために、それらが打ち消し合い、結果的に全体としてソリの発生が効果的に防止された電気化学的装置が得られることとなるのである。

また、かかる本発明手法に従えば、下記の如き構造の電気化学的装置を有利に製造することが可能なのである。

すなわち、板状の固体電解質体と、該板状固体電解質体に接して設けられた少なくとも二つの電極とを含む電気化学的セルの両側に、それぞれ多孔質セラミックス層を配置すると共に、該多孔質セラミックス層の少なくとも一方の側を電気絶縁性とし、このものに密着して、その上に、前記固体電解質体を加熱するためのヒーター層を形成せしめ、且つ該ヒーター層の最外層として、緻密なセラミックス層を配置せしめてなる電気化学的装置が、それである。

このような電気化学的装置にあっては、固体電解質体を加熱するためのヒーター層の存在によって、立上がり時や被測定ガスの温度に關係なく、その性能が充分に發揮せしめられ得ると共に、かかるヒーター層の耐久性が効果的に向上され得たのであり、またそのようなヒーター層からの電流の漏れも効果的に防止された、ソリのない、信頼性の高い電気化学的装置と為され得るのである。すなわち、ヒーター層は、その最外層が緻密なセラミックス層にて構成されているところから、そ

のヒーター部材が外気に對して遮断される（気密に保持される）こととなり、これによって高溫下でのヒーター部材の金属成分の飛散を防止して、その劣化防止が図られ、また被測定ガス中の属性性ガスとの接触が効果的に遮断され、以てその耐久性が向上され得たのであり、また電気化学的セル側に対しては、電気絶縁性の多孔質セラミックス層が介在せしめられているところから、熱膨脹差に起因する割れや剥離などの問題が良好に解消せしめられ、また該電気化学的セルに対するヒーター層側からの電流の漏れも効果的に阻止され得るのである。

以下、本発明を更に具体的に明らかにするために、図面に示す具体例に基づいて、本発明の構成を詳細に説明することとする。

まず、第1図は、本発明に従って製造される電気化学的装置の一具体例である酸素濃度検出器の一例における素子部分の断面図である。すなわち、この酸素濃度検出器、換言すれば酸素センサの素子は、イットリア添加ジルコニア基盤等の固体電

解質材料からなる平板状の固体電解質板2と、同様な固体電解質材料からなる空間形成スペーサ部材4及び所定厚さの支持板6とを含み、それら板状の部材2、4、6にて板状固体電解質体を構成している。

また、かかる板状固体電解質体を構成する固体電解質板2と支持板6との間に挟まれるスペーサ部材4には、長手方向に延びるスリットが設けられており、このスリットによって基準物質存在空間となる基準ガス通路8が形成されている。そして、この基準ガス通路8に開口されるようにして、支持板6上に白金等の電極材料からなる多孔質の基準電極1.0が設けられ、通路8を通じて供給される基準物質（ガス）、例えば空気等に接觸せしめられるようになっている。さらに、固体電解質板2の外側面には、その排氣ガス等の被測定ガスに曝される面に、例えば白金よりなる多孔質の測定電極1.2が設けられている。

なお、かかる基準電極1.0及び測定電極1.2は、それぞれリード部1.4、1.6によって外部に導か

れ、所定の測定装置に接続されて、それら電極間の電位が測定されるようになっている。すなわち、この酸素センサ素子にあっては、被測定ガスに接觸せしめられる測定電極1・2と基準ガス通路3内の基準ガス（空気）に接觸せしめられる基準電極1・0との間ににおいて、それらガス中の酸素濃度の差に基づく所定の起電力が測定されることとなるのである。

そして、このような酸素センサ素子の測定電極1・2が設けられた固体電解質板2の上には、更に多孔質なセラミックス層1・8が設けられる一方、支持板6の基準電極1・0が設けられた側とは反対側の面に、換言すれば外側の面側にも、該多孔質セラミックス層1・8と同様な構成吸縮特性を有するセラミックス材料にて形成されたセラミックス層（ここでは多孔質とされている）2・0が形成されている。

かくの如き構造の電気化学的装置としての酸素センサの素子を製造するに際しては、まず、固体電解質板2及び支持板6のそれぞれの生産地（グ

リーンシート）上に、公知のスクリーン印刷手法等によって、各電極1・2、1・0及びそれらのリード部1・6、1・4を印刷せしめ、そしてそれら固体電解質板2及び支持板6をスペーサ部材4の生産地を分して重ね合わせた後、或いはその重ね合わせに先立って、焼成によって多孔質なセラミックス層1・8、2・0を与えるセラミックス粉末ベーストを、該固体電解質板2及び支持板6の生産地上にそれぞれ印刷せしめ、そしてその後、それらの重ね合わせたもの（複層構造物）を公知の手法に従って焼成せしめて焼結、一体化することにより、目的とする電気化学的装置としての酸素センサ素子が形成されるのである。

さて、このようにして一体焼成して得られる電気化学的装置にあっては、電気化学的セルを構成する固体電解質体2、4、6の生産地の両側に、剛性化構成吸縮特性を有する未焼成のセラミックス層1・8、2・0がそれぞれ配置せしめられた状態下において、焼成が行なわれるものであるところから、それら固体電解質体とセラミックス層との

間に、焼成吸縮特性差に基づくソリ作用が働いても、そのようなソリ作用は、該固体電解質体の両側において互いに逆方向のソリ作用となるものであるところから、それらは互いに打ち消し合い、それ故全体としてのソリの発生が効果的に阻止されることとなるのである。

なお、このような電気化学的セルを構成する固体電解質体2、4、6の両側に形成されるセラミックス層1・8、2・0のうち、測定電極1・2が設けられた固体電解質板2の上に形成されるセラミックス層1・8は、多孔質層とされ、そのような多孔質層を通じて、測定電極1・2に排気ガス等の被測定ガスが接觸せしめられるように構成されており、これによってかかる測定電極1・2の保護が為され得るようになっている。

一方、支持板6の裏側に設けられるセラミックス層2・0は、上記多孔質セラミックス層1・8によるソリ作用を補償するものであるところから、該多孔質セラミックス層1・8と同様な焼成吸縮特性を有する限りにおいて、多孔質層として形成され

たものであっても、また緻密層として形成されたものであっても何等差支えない。

また、このような二つのセラミックス層1・8、2・0を形成するセラミックス材料としては、一般にアルミナまたはスピネルを主成分とするセラミックス材料を用いることが望ましいが、その他、矽珪酸ガラス、ムライト、ステアタイト、フォルステライト、コーディエライト、ジルコン等を主成分とするセラミックス材料を用いても、何等差支えないものである。そして、このようなセラミックス材料は、何れも電気絶縁特性を有するものであるところから、前述のように、セラミックス層1・8、2・0の上にヒーター層を形成せしめる場合に、それからの漏れ電流を阻止する上において特に好ましいものなのである。

なお、かかるセラミックス層1・8と2・0との間の焼成吸縮特性の調整は、公知の手段にて行なわれることとなるが、一般に同一の化学組成の材料を用いると共に、粒径や粒度分布、焼結助剤の添加量等を調整してペーストを作製することにより

行なわれ、同一のバッチで調製されたベースト材料を用いて、それぞれのセラミックス層18、20を形成することが、最も容易な手段である。そしてまた、このようなセラミックス材料にて形成される多孔質層18、20にあっては、通常、その気孔率が5%~30%程度において形成されることとなる。

また、本発明において、電気化学的セルを構成する中心的部材である固体電解質体2、4、6としては、好適に採用される前述のジルコニア磁器の他、 $\beta$ -アルミナ、窒化アルミニウム、NASICON(ナシコン)、Sr<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、Ba<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>、-希土類酸化物系固体溶体、La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等が用いられることとなる。

さらに、本発明にあっては、上述の如く、同時に一体焼結手法によって、目的とする電気化学的装置が形成されるものであるところから、各電極10、12やそれらのリード部14、16も同時に形成されるようにすることが望ましく、その場合において、それらの電極やリード部は、白金、パ

ラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの如き白金族金属を主体とする材料を用いて印刷し、その焼成によって電極乃至はリード部が形成されるようになることが望ましい。なお、そのような電極やリード部の割離、断線等が生ずるのを防止するために、それら電極、リード部中にジルコニア、アルミナ等の微粉末を混入せしめて、その焼成時にそれらの接する部との一体化の向上を図ることが望ましい。

なお、本発明は、以上の如き構造の電気化学的装置の製造に限定されるものでは決してなく、その他の構造乃至は方式の電気化学的装置の製造にも有効に適用され得るものであり、積層された電子の構造としても、例えば第2図~第9図のような構造であってもよく、特に第2図以下の如き構造の電気化学的装置と為すことにより、有効なソリューション防止効果と共に、漏れ電流の影響の無い、枝出性能に優れた、更には耐久性のある装置と為し得るのである。

すなわち、第2図は、第1図に示された酸素セ

ンサ素子において、一方の側のセラミックス層20上にヒーター層22を設けた構造のものを示している。このヒーター層22は、長手方向にスリット25を入れた二枚の緻密なセラミックス層24、24と、それらの間に挟まれた、発熱部26及びリード部28からなるヒーター部材30とから構成されている。なお、このヒーター部材30を挟む二つの板状の緻密なセラミックス層24、24は、ジルコニア、アルミナ、ムライト、スピネル、チタニア、チタン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等の公知の各種のセラミックスを用いて形成することが可能であるが、なかでも、本発明にあってはジルコニアを主成分とするセラミックス材料が好適に用いられることとなる。

また、かかるヒーター層22におけるヒーター部材30の発熱部26やそのリード部28は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの如き白金族金属、またはニッケル、タンタル、タンゲステンの如き高融点金属またはニクロムの如き合金等にて構成される他、

好適にはそのような白金族金属とジルコニア、イットリア、アルミナ、スピネル等のセラミックスとからなる複合物にて構成されており、これによって、ヒーター部材30を構成する発熱部26やそのリード部28とそれらを取り囲む緻密なセラミックス層24、24との間の密着性が改善され、それらの一体化の向上が図られ得るようになっている。なお、かかるヒーター部材30の形成に際して、金属中に前記セラミックスの微粉末を混入せしめて、その焼成を、緻密なセラミックス層24、24の焼成と共に、更には固体電解質体2、4、6や多孔質セラミックス層18、20の焼成と共に同時に行ない、一体化せしめることが効果的である。

なお、第2図において、32は、基準ガスと被測定ガスの酸素濃度差に基づいて惹起される基準電極10と測定電極12との間の起電力を測定するための電位差計であり、また直流電源34によってヒーター層22のヒーター部材30に通電せしめられ、その発熱部26が発熱することによっ

て、電気化学的セルの検出部、即ち電極 1-1, 1-2 の配置された固体電解質体 2, 4, 6 部分が所定の温度に加熱せしめられるようになっている。

従って、このような構造の一体構成された電気化学的装置としての酸素センサ電子にあっては、電気化学的セルを構成する固体電解質体 (2, 4, 6) の両側に、同様な焼成収縮特性を有するセラミックス層 1-8, 2-0 が配置されているところから、焼成によって、そのような電気化学的セルにソリが発生することが良好に防止され得ると共に、一方の側に設けられたヒーター層 2-2 によって、電気化学的セルの検出部は効果的に加熱せしめられ、以てその作動温度にまで効率良く加熱されて、応答特性の改善が図られ得るのである。

また、かかる構造にあっては、発熱部 2-6 とリード部 2-8 にて構成されるヒーター部材 3-0 が緻密なセラミックス層 2-4 にて覆われているところから、かかるヒーター部材 3-0 が発熱によって高温度になども、それによる該ヒーター部材 3-0 を構成する金属成分（ここでは白金）の飛散が効

果的に阻止され、また排気ガスとの接触が遮断され、以て断熱等の問題が効果的に解決され得て、ヒーター層 2-2 の寿命、ひいては電気化学的装置全体としての寿命を向上せしめ得るのである。

しかも、このようなヒーター層 2-2 は、電気化学的セルに対して、多孔質なセラミックス層 2-0 を介して一体的に焼結せしめられているために、該多孔質セラミックス層 2-0 とこれを挟む上下の支持板 6 及び緻密なセラミックス層 2-4 との間ににおける熱膨脹差が効果的に吸収され得て、それらの間ににおける結合力の低下が緩和され、ひいてはそれらの間の剥離や割れなどの防止が効果的に為されることとなる。なお、支持板 6 がジルコニア磁器であることを考慮して、緻密なセラミックス層 2-4 をジルコニアを主成分とするセラミックス材料にて形成するようにすれば、それら支持板 6 と緻密なセラミックス層 2-4 との間の膨脹差が可及的に少くされ、以て前述の如きそれらの間の剥離防止にも大きく寄与せしめ得るのである。

また、このように、ヒーター層 2-2 と電気化学

的セル（具体的には支持板 6）との間に介在せしめられる多孔質セラミックス層 2-0 は、その有する電気絶縁特性の故に、該ヒーター層 2-2 のヒーター部材 3-0 に所定のヒーター電圧が印加されても、電気化学的セル側への電流の漏れは、かかる多孔質セラミックス層 2-0 にて効果的に阻止されることとなり、それ故かかるヒーター電圧によつて電気化学的セルの起電力が影響を受けるようなことは全くなく、ひいては測定誤差等の問題を惹起するようなこともないのである。

なお、このような電気化学的セルとヒーター層 2-2 との間に介在せしめられる多孔質セラミックス層 2-0 は、その電気絶縁特性を阻害しない限りにおいて、また電気化学的セルの検出部を効果的に加熱せしめる上において、その厚さを可及的に薄くすることが望ましく、一般に 300 μm 以下、特に 10 ~ 200 μm 程度の厚さとされることがある。

また、第 3 図に示される酸素センサ電子は、第 2 図に示されるものとは異なり、電気化学的セル

の測定電極 1-2 が設けられた固体電解質板 2 上に形成されるソリ防止層 3-6 に特徴がある。

すなわち、第 3 図においては、ソリ防止層 3-6 は、多孔質セラミックス層 1-8 と、緻密なセラミックス層 2-4 を構成するセラミックス材料と同一の材料を用いて形成されたセラミックス層 3-8 とから構成されており、このようなソリ防止層 3-6 によって、多孔質セラミックス層 2-0 に起因するソリの発生を防止すると共に、ヒーター層 2-2 を構成する緻密なセラミックス層 2-4 に起因するソリの発生をも防止するよう構成されている。なお、測定電極 1-2 には、セラミックス層 3-8 及び多孔質セラミックス層 1-8 にそれぞれ設けられた窓部 4-0 を通じて、被測定ガスが直接に接觸せしめられるようになっている。

また、第 4 図及び第 5 図に示された電気化学的装置としての酸素センサ電子は、所謂リーンバーンセンサの一つとして、酸素分圧が理論空燃比の酸素分圧より高いリーン空燃気の排気ガスを発生するエンジンを制御するために、好適に用いられ

るものである。

この例示の酸素センサ電子は、二つの電気化学的セルにて構成されるものであって、その一つが酸素ポンピングセル42であり、他の一つが酸素濃度検出セル44である。そして、この酸素ポンピングセル42の上に、両側と同様なヒーター層46が多孔質セラミックス層48を介して設けられている。

より具体的には、酸素ポンピングセル42は平板状の固体電解質板50を有し、その両側の面にそれぞれ外側ポンプ電極52、内側ポンプ電極54が対応して設けられ、そしてそれらポンプ電極52、54がそれぞれのリード部を介して外部の電源に接続されて、所定の電圧が印加せしめられることにより、その電圧に比例した酸素量が固体電解質板50の厚さ方向に移動せしめられるようになっている。

そして、ここでは、酸素ポンピングセル42と酸素濃度検出セル44との間に、空間形成部材たるスペーサ部材56が介在せしめられ、このスペ

ーা部材56によって形成されるキャビティ58内に排ガス等の外部の被測定ガスを導くために、予め定められた抵抗抵抗を有する所定大きさのオリフィス60が、ヒーター層46、多孔質セラミックス層48及び酸素ポンピングセル42をそれぞれ貫通して設けられている。そして、酸素ポンピングセル42の作動によって、かかるオリフィス60を通じて、キャビティ58内に導かれる被測定ガス中の成分、即ち酸素の量が制御されることとなる。

一方、酸素濃度検出セル44は、上記酸素ポンピングセル42と同様な構造のものであって、平板状の固体電解質板62の上に、前記キャビティ58内に貫通せしめられる測定電極64と、前記スペーサ部材56にて形成される基準ガス通路66に貫通せしめられた基準電極68を有し、これによって酸素濃度電池としての電気化学的セルを構成している。なお、かかる測定電極64、基準電極68は、それぞれリード部によって外部に導かれ、所定の測定装置に接続されて、それら電極

間の電位が測定されるようになっている。すなわち、この酸素濃度検出セル44においては、スペーサ部材56にて形成されるキャビティ58内の雰囲気ガスに接触せしめられる測定電極64と基準ガスに接触せしめられる基準電極68との間ににおいて、それらガス中の酸素濃度の差に基づく所定の起電力が測定されることとなるのである。

さらに、ヒーター層46は、そのヒーター部材30の外側に位置するように、緻密なセラミックス層70を最外層として有しており、該セラミックス層70によって、ヒーター部材30が外気たる被測定ガスから遮断せしめられている。

そして、このようなヒーター層46と酸素ポンピングセル42との間には、所定の多孔質セラミックス層48が介在せしめられると共に、酸素濃度検出セル44側の外側の面には、該多孔質セラミックス層48と同様な成分よりなる多孔質セラミックス層72が設けられているのである。

従って、このような構造の電気化学的装置にあっても、ヒーター層46と電気化学的セル、具体

的には酸素ポンピングセル42との間に電気絶縁特性を有する多孔質セラミックス層48が介在せしめられているところから、それらの間の漏電防止、更にはヒーター層46からの電流の漏れの防止が効果的に為され得ると共に、該ヒーター層46の最外層には、緻密なセラミックス層70が設けられているために、ヒーター部材30の有効な保護が為されて、その劣化が効果的に阻止せしめられ得、以てその耐久性が著しく向上せしめられ得こととなつたのである。

しかも、かかる多孔質セラミックス層48に対応して、酸素濃度検出セル44の外側には、同様な材質の多孔質セラミックス層72が配設されているところから、それら酸素ポンピングセル42、スペーサ部材56、酸素濃度検出セル44及びヒーター層46が共に一体集成されても、そこにソリが発生することはないのである。けだし、全体として一つの電気化学的セルとみなし得る、酸素ポンピングセル42と酸素濃度検出セル44とを挟むように、その両側に配設された多孔質セラミ

ラックス層48と72とによる互いに逆方向のソリ作用が打ち消し合って、全体としてのソリの発生が効果的に防止されるのである。

また、第6図及び第7図に示される酸素センサ電子は、上記の第4図及び第5図に示されたものと同様な、所謂リーンバーンセンサの一つとして用いられる電子の例であり、この構造においては、ヒーター層74が、酸素濃度検出セル44の外側に多孔質セラミックス層72を分して配置されている点において、第4図及び第5図に示されるものとは異なっている。

すなわち、ヒーター層74は、それを構成するヒーター部材30が多孔質なセラミックスからなる支持層76に設けられ、そして該支持層76と多孔質セラミックス層72との間にによって、該ヒーター部材30は、多孔質なセラミックス層内に埋設された状態となるようにされると共に、そのようなヒーター部材30を埋設してなる多孔質なセラミックス層を取り囲み、外気から遮断するよう、その外側に緻密なセラミックス層78が

設けられた状態において、形成されているのである。なお、このヒーター層74は、多孔質セラミックス層72と共に、基準ガス通路66を形成するスペーサ部材80を介して、酸素濃度検出セル44の基準電極68が設けられた側に、一体構成手法によって、一体的に形成せしめられることとなる。

このような構造の酸素センサ電子にあっても、酸素ポンピングセル42と酸素濃度検出セル44を挟むように、その両側に多孔質セラミックス層48及び72が設けられているところから、そのソリの発生が効果的に防止されると共に、酸素濃度検出セル44とヒーター層74との間に介在させられた多孔質セラミックス層72の存在によって、熱膨脹差に起因するそれらの間の剥離等の問題や、酸素濃度検出セル44側への電流の漏れ等の問題が良好に解消され得る他、ヒーター部材30を埋設状態で保持する多孔質なセラミックス層(72, 76)が緻密なセラミックス層78にて完全に外気から遮断されているところから、その

ようなヒーター部材30の劣化防止効果も、より一層向上せしめられ得る利点がある。

さらにまた、第8図及び第9図に示される酸素センサ電子は、上記第6図及び第7図に示されたものと同様な構造を有する、所謂リーンバーンセンサの一つのタイプを示すものであり、そこにおいては、酸素ポンピングセル42と酸素濃度検出セル44との間に、多孔質セラミックス層82が設けられているところに特徴がある。

すなわち、酸素ポンピングセル42及び酸素濃度検出セル44は、前例にあっては、全体として一つの電気化学的セルとして考へたが、ここでは、それぞれ別個のセルとして、該酸素ポンピングセル42の両側に多孔質セラミックス層72及び82を配置せしめて、かかる酸素ポンピングセル42部分におけるソリの発生を防止せしめると共に、酸素濃度検出セル44部分にあっても、その両側に多孔質セラミックス層82及び48をそれぞれ配置せしめることによって、該酸素濃度検出セル44部分におけるソリの発生を防止せしめ、セン

サ電子全体として有効なソリ防止が達成され得るようになっているのである。

以上、幾つかの電気化学的装置の構造について説明してきたが、第2図～第9図に示されたそれぞれの電気化学的装置における固体電解質部材(50, 56, 62等)、多孔質セラミックス層(48, 72, 76, 82)、緻密なセラミックス層(70, 78)、電極(52, 54, 64, 68)及びそれらのリード部を構成する材料としては、何れも、第1図の具体例の説明に際して例示したものが使用されるものであり、そのような材料の未焼成のものを用いて、第2図～第9図に示される構造に従って、従来から知られている積層法や印刷法等によって形成せしめた積層構造物を、一体構成せしめることによって、それぞれの目的とする電気化学的装置が製造されることとなるのである。

また、本発明は、上記例示の具体例のみに限定して解説されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基

づいて趣くなる変形、正、改良等を加えた形態において実施され得るものであって、本発明がそのような実施形態のものをも含むものであることは、言うまでもないところである。

例えば、例示の具体例では、ヒーター層は電気化学的セルの一方の側にのみ配置されているが、該電気化学的セルの両側に配置する構成を採用することも可能である。

また、本発明において、ヒーター層 2.2、4.6、7.4 のヒーター部材 3.0 に通電される加熱電流は交流でも直流でもよいが、本発明に従う効果は、ヒーター層から電気化学的セル側への電流の漏れが問題となる直流の場合特に有効に享受し得るものであり、更に本発明に従う電気化学的装置は、例示の如き酸素センサに好適に適用されるものであるが、その他の構造の酸素センサにも適用することができ、更には酸素以外の窒素、炭酸ガス、水素等の液体中の電極反応に與与する成分の検出器あるいは制御器等にも適用され得るものである。

以下、本発明を更に具体的に明らかにするため

に、その幾つかの実施例について説明する。

#### 実施例 1

$ZrO_3$  : 9.7 モル%、 $Y_2O_3$  : 3 モル%よりなる粉末 1.00 重量部に対して、焼結助剤として粘土 1 重量部、また成形助剤としてポリビニルブチラール 8 重量部、フタル酸ジオクチル 5 重量部、更に溶剤としてトリクロロエチレン 1.00 重量部を加えて混合法により、第 3 図に示される厚さ : 0.6 mm の板状の固体電解質板の 3 枚 2.4.6 を成形した。

次いで、この得られた固体電解質板の 2 枚 : 2.6 の片面に、それぞれ、白金粉末 9.0 重量% 及び  $ZrO_3$  粉末 1.0 重量% よりなる混合物に対してエチルセルロース 8 重量% 及びブチルカルビトール 4.0 重量% を加入了ペーストを用いて、スクリーン印刷法により電極 1.0.1.2 を印刷した。

また、上記電極 1.0 を印刷した固体電解質板 6 の他的一面には、 $Al_2O_3$  : 9.8 重量%、 $SiO_2$  : 1.5 重量%、 $CeO_2$  : 0.5 重量% よりなる粉末に対して、ポリビニルブチラール 1.0 重量%

セバチン酸ジブチル 5 重量%、ブチルカルビトール 4.0 重量% を加入了ペーストを用いて、スクリーン印刷法により厚さ : 3.0  $\mu m$  の多孔質セラミックス層 2.0 を形成した。

さらに、この多孔質セラミックス層 2.0 の上に、スクリーン印刷法により、 $ZrO_3$  : 7.9 モル%、 $Nb_2O_5$  : 1.1 モル%、 $Y_2O_3$  : 1.0 モル% よりなる粉末に対してポリビニルブチラール 8 重量%、セバチン酸ジブチル 3 重量%、ブチルカルビトール 4.0 重量% を加入了ペーストと、白金粉末 8.0 重量%、 $Al_2O_3$  粉末 2.0 重量% よりなる混合物に対してエチルセルロース 8 重量%、ブチルカルビトール 4.0 重量% を加入了ペーストとを用いて、スリット部 2.5 を育する、それぞれ厚さ : 7.0  $\mu m$  の高抵抗セラミックス層 2.4.2.4 と、発熱部及びそのリード部からなるヒーター部材 3.0 とを有するヒーター層 2.2 を形成した。

また、電極 1.2 の上には、前記多孔質セラミックス層 2.0 と同一組成の多孔質セラミックス層 1.8、及び高抵抗セラミックス層 2.4 と同一組成の

高抵抗セラミックス層 3.8 とを、順次、スクリーン印刷法により形成した。

そして、このようにして形成された未焼成の複層構造物を、長さ : 4.0 m、幅 : 1.0 m に成形した後、大気中において 1400°C の温度で一体焼成せしめることにより、長さ : 3.0 m、幅 : 7.5 m の一體的な酸素センサ電子（酸素濃度検出装置）を得た。

乍くして得られた酸素センサ電子は、ソリの発生が殆どなく、長さ : 3.0 m に対して 0.1 m 程度のソリの発生しか認められなかった。

一方、従来方法に従って、上記構造の酸素センサ電子とは別に、多孔質セラミックス層 1.8 を省略して、同様な酸素センサ電子を製造したところ、その長さ : 3.0 m に対して平均 2 m のヒーター側への凸状のソリが発生した。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様な方法により、5 枚の固体電解質板 2.4.6.2.4 を成形せしめ、そして該固体電解質板の所定のもの : 2.6.2.4 に

電極 10、12 及びヒーター部材 30 をそれぞれスクリーン印刷法により形成した。

一方、MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：9.8重量%、SiO<sub>2</sub>：1.5重量%、CaO：0.5重量%よりなる粉末100重量部に対して、ポリビニルブチラール10重量部、フタル酸ジオクチル5重量部、溶剤としてトリクロロエチレン100重量部を加えて混合せしめ、これをドクターブレード法により、第2図に示される厚さ：0.1mmの板状の多孔質セラミックス層 18、20 を形成した。

次いで、かくして得られた固体電解質板 2、4、6、24、24と多孔質セラミックス層 18、20 を、第2図に示される順序にて、圧力：2.0kg/mm<sup>2</sup>、温度：80°Cの加熱圧縮操作により積層一体化せしめ、長さ：40mm、幅：10mmに成形をしめた後、大気中において1400°Cの温度で焼成することにより、長さ：30mm、幅：7.5mmの酸素センサ素子を得た。

かくして得られた酸素センサ素子にあらても、前記実施例1と同様に、ソリの発生は殆ど認められず、その長さ：3.0mmに対して、ソリは、平均0.1mm以下に過ぎないものであった。

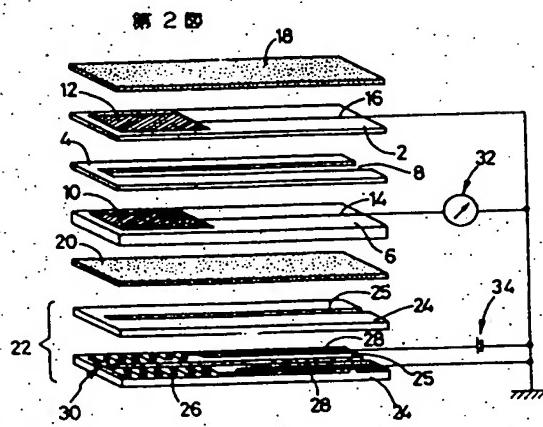
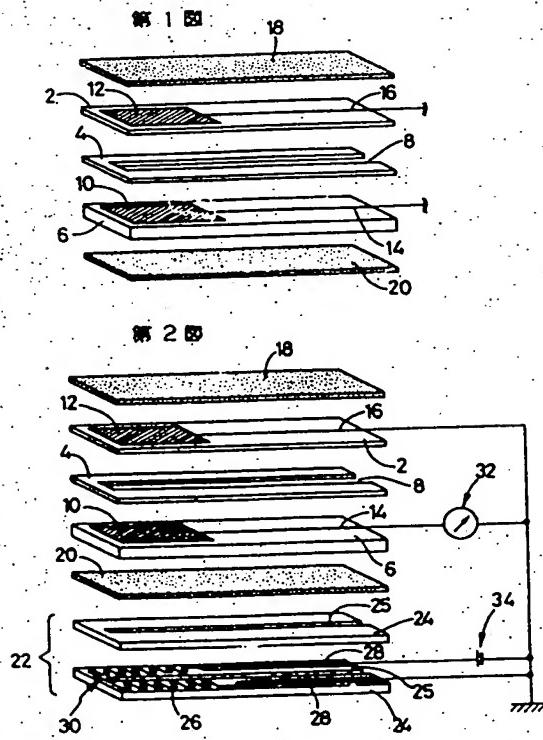
4. 図面の簡単な説明

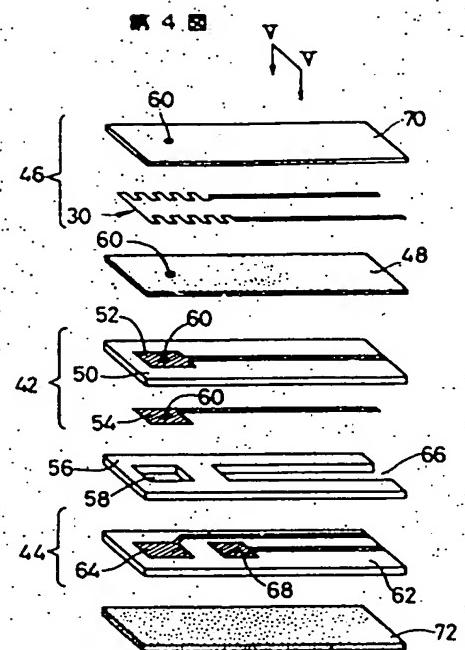
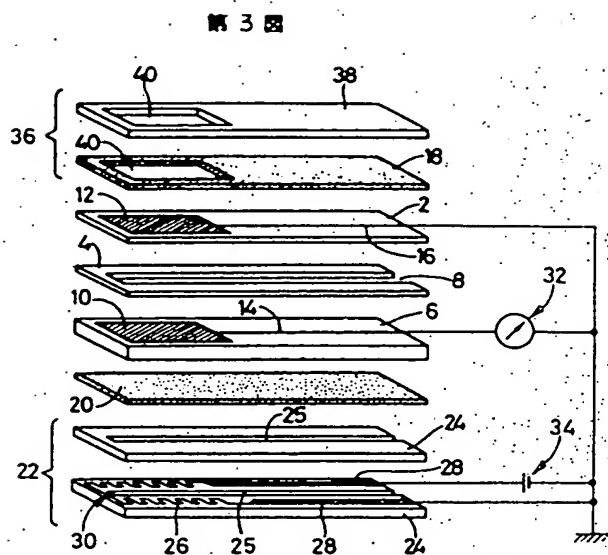
第1図～第4図、第6図及び第8図は、それぞれ電気化学的装置の一つである酸素濃度検出器の異なる例に據るセンサ素子部分の断面構造を示す斜視図であり、第5図、第7図及び第9図は、それぞれ第4図、第6図及び第8図におけるV-V断面、W-W断面、及びX-X断面を示す略図である。

- 2、50、62：固体電解質板
- 4、56、80：スペーサ部材
- 6：支持板
- 8、66：基準ガス通路
- 10、68：基準電極
- 12、64：測定電極
- 18、20、44、12、82：多孔質セラミックス層
- 42、43、74：ヒーター層
- 24、70、78：緻密なセラミックス層
- 26：発熱部
- 28：リード部

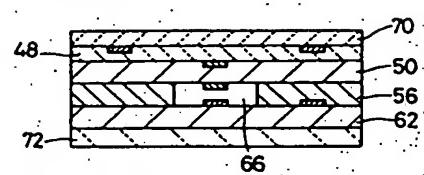
- 30：ヒーター部材
- 36：ソリ防止層
- 38：セラミックス層
- 42：酸素ポンピングセル
- 44：酸素濃度検出セル
- 52：外側ポンプ電極
- 54：内側ポンプ電極
- 58：キャビティ
- 60：オリフィス
- 76：支持層

出願人 日本碍子株式会社  
代理人 弁理士 中島三千雄  
(ほか2名) 

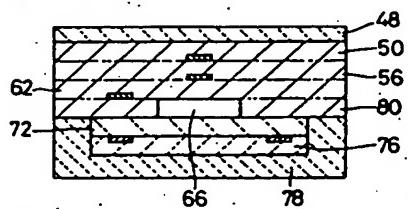




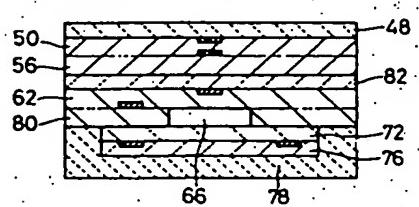
第5図



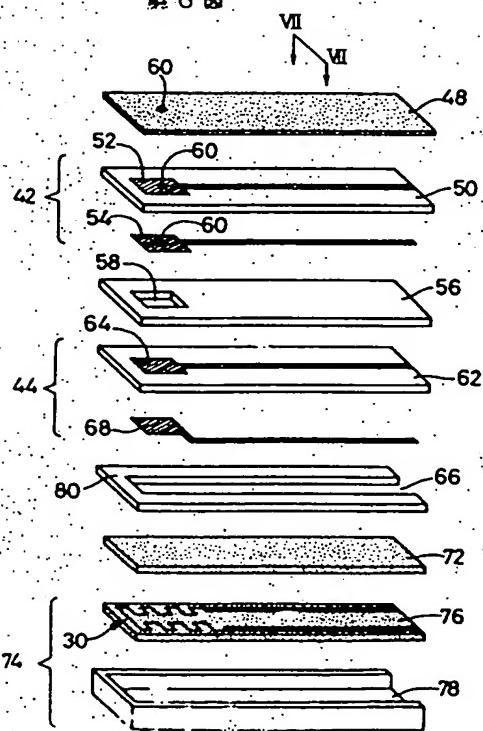
第7図



第9図



第6図



特許第60-228955(12)

手続補正書(自発)

昭和60年5月13日

特許庁長官 同質字眼

1. 事件の表示

昭和59年 特許第 第84677号

2. 発明の名称

電気化学的装置及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (406) 日本碍子株式会社

4. 代理人

住 所 名古屋市中村区名駅三丁目14番1-6号  
東洋ビル 電話 (052) 581-1060 (代)

氏 名 (7819) 弁理士 中島三千雄



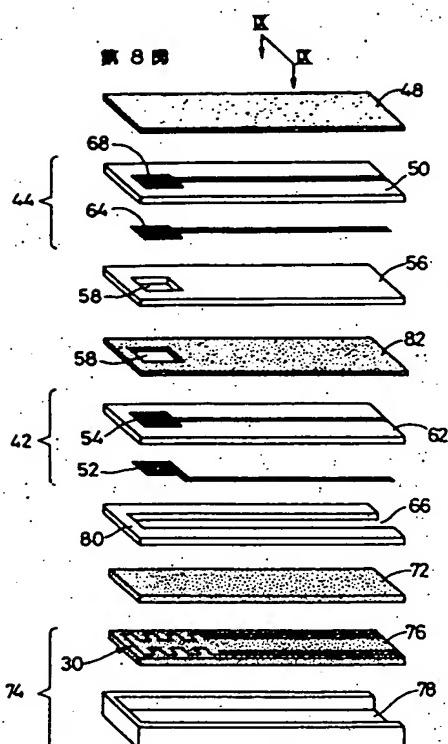
5. 補正の対象

図面

6. 補正の内容

図面第7図を別紙の通り訂正する。

以 上



第7図

